

**ACTION RÉDUCTRICE
DE L'ALUMINIUM
SUR LES
CHROMATES MÉTALLIQUES**

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Section de Pharmacie)

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT DEVANT LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Le 21 janvier 1902

PAR

Léon MARTIN

Pharmacien de 1^{re} classe

Ex-pharmacien-adjoint des hôpitaux de Lyon

Professeur suppléant à l'Ecole de médecine et de pharmacie de Grenoble

Né à Saint-Martin-de-Clelles (Isère), le 20 décembre 1873



LYON

A. STORCK & C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

8, Rue de la Méditerranée, 8

—
1902

**ACTION RÉDUCTRICE
DE L'ALUMINIUM
SUR LES
CHROMATES MÉTALLIQUES**

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Section de Pharmacie)

ET SOUTENUE PUBLIQUEMENT DEVANT LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Le 21 janvier 1902

PAR

Léon MARTIN

Pharmacien de 1^{re} classe

Ex-pharmacien-adjoint des hôpitaux de Lyon

Professeur suppléant à l'Ecole de médecine et de pharmacie de Grenoble

Né à Saint-Martin-de-Clelles (Isère), le 20 décembre 1873



LYON

A. STORCK & C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

8, Rue de la Méditerranée, 8

—
1902

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. LORTET	DOYEN.
LACASSAGNE	ASSESEUR.
CROLAS	QUESTEUR.

Professeurs honoraires

MM. PAULET, CHAUVEAU.

Professeurs	MM.
Cliniques médicales	{ LÉPINE. BONDET. BARD. PONCET. X.
Cliniques chirurgicales	{ Fochier. GAYET. GAILLETON. PIERRET. WEILL. MONOYER. HUGOUNENQ. CAZENEUVE. FLORENCE. LORTET. TESTUT. RENAUT. MORAT. TEISSIER. AUGAGNEUR. MAYET. TRIPIER. POLLOSSON (Maurice). ARLOING. LACASSAGNE. COURMONT (J.). SOULIER. CROLAS.
Clinique obstétricale et Accouchements	
Clinique ophtalmologique	
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	
Clinique des maladies mentales	
Clinique des maladies des enfants	
Physique médicale	
Chimie médicale et pharmaceutique	
Chimie organique et Toxicologie	
Matière médicale et Botanique	
Parasitologie	
Anatomie	
Anatomie générale et Histologie	
Physiologie	
Pathologie interne	
Pathologie externe	
Pathologie et Thérapeutique générales	
Anatomie pathologique	
Médecine opératoire	
Médecine expérimentale et comparée	
Médecine légale	
Hygiène	
Thérapeutique	
Pharmacologie	

Professeur adjoint

Clinique des maladies des femmes	M. LAROYENNE.
--	---------------

Chargés de cours complémentaires

Maladies des voies urinaires	MM. CHANDELUX,	agrégé
Maladies des oreilles, du nez et du larynx	LANNOIS,	—
Propédeutique médicale	ROQUE,	—
Propédeutique chirurgicale	GANGOLPHE,	—
Propédeutique de gynécologie	CONDAMIN,	—
Anatomie pathologique	DEVIC,	—
Physiologie	DOYON,	—
Accouchements	FABRE,	—
Botanique	BEAUVISAGE,	—
Hydrologie et matières alimentaires	CAUSSE,	docteur ès sciences.

Agrégés

MM.	MM.	MM.	MM.
BEAUVISAGE	VALLAS	NOVÉ-JOSSERAND	CHATIN
ROUX	SIRAUD	BERARD	VILLARD
COLLET	DURAND	SAMBUC	TIXIER
BOYER	PIC	BORDIER	FABRE
BARRAL	PAVIOT	COURMONT (P.)	REGAUD
MOREAU			

M. BEAUDUN, Secrétaire.

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

MM. CROLAS, président; FLORENCE, assesseur;
MM. MOREAU et CAUSSE, agrégés.

La Faculté de Médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les Dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

Avant de passer en revue les diverses expériences qui composent cette étude, nous avons à cœur de remercier tous nos professeurs et maîtres dont l'enseignement nous a été si précieux.

Tous nos remerciements à M. le professeur Crolas qui a bien voulu accepter la présidence de notre thèse, et à M. le professeur Duboin, de la Faculté des sciences de Grenoble, qui nous l'a suggérée et qui nous a guidé dans nos recherches de laboratoire.

M. le professeur Florence, M. le professeur agrégé Moreau et M. Causse, chargé de cours, nous ont fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre jury, nous les prions d'agréer l'hommage de notre sincère reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ACTION RÉDUCTRICE DE L'ALUMINIUM SUR LES CHROMATES MÉTALLIQUES

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

La découverte de l'aluminium date de 1817. Wœhler l'obtint sous forme d'une poudre grise, dans une réaction très importante par la généralisation qu'il en fit plus tard, et qui consiste à faire agir directement le potassium sur le chlorure anhydre du métal à préparer.

La poudre d'aluminium ainsi obtenue était instable, décomposait l'eau bouillante avec mise en liberté d'hydrogène, et ne laissait deviner aucune des propriétés physiques et chimiques de l'aluminium en lingots.

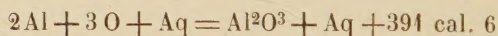
En 1845, répétant son expérience sur des quantités de matière un peu plus grandes, Wœhler put reconnaître dans le produit de la réaction quelques globules du métal fondu et brillant. Mais à ce moment, le potassium était une rareté de laboratoire, et il fallait d'abord améliorer sa préparation pour obtenir à meilleur compte de l'aluminium.

L. MARTIN.

Henri Sainte-Claire Deville remplaça le potassium par le sodium après avoir donné à ce dernier une préparation industrielle, et il obtint facilement l'aluminium en lingots.

En 1854, Deville exposa sous le nom d'*argent d'alumine* des lingots du nouveau métal, qui le firent considérer comme un métal précieux comparable à l'argent, résistant aux agents atmosphériques et à la plupart des réactifs; et ces idées de Deville sur l'inertie chimique de l'aluminium ont persisté jusqu'à ces dernières années, où l'on a établi son activité chimique considérable dans beaucoup de circonstances, et en particulier vis-à-vis de l'oxygène et de ses composés. Son affinité pour l'oxygène en fait un élément très réducteur et une matière première très importante pour la métallurgie.

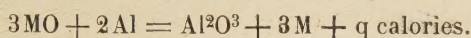
Depuis longtemps cependant, Thomsen avait déterminé sa grande chaleur de combustion. Il avait trouvé que la molécule d'alumine hydratée est formée avec dégagement de chaleur, 391 cal. 6 à partir du métal libre, de l'oxygène et de l'eau :



soit par atome d'oxygène un dégagement de 130 cal. 5. L'alumine anhydre se forme avec quelques calories en moins.

M. Berthelot par l'étude expérimentale d'un grand nombre de phénomènes chimiques a reconnu que généralement la transformation chimique correspondante est possible quand la chaleur chimique correspondante est positive.

Et, en particulier, pour les oxydes, lorsque la réaction ($M = \text{métal}$) :



sera positive, conformément à la règle expérimentale du travail maximum, l'aluminium déplacera le métal de l'oxyde.

On a étudié la chaleur de combustion d'un grand nombre d'éléments, et en rapportant ces chaleurs à la quantité d'oxyde contenant 16 grammes d'oxygène, soit un atome, on a pu dresser le tableau suivant:

Magnésium	$(Mg + O = MgO)$	443 cal. 9
Lithium	$(Li^2 + O = Li_2O)$	140 — »
Calcium	$(Ca + O = CaO)$	132 — »
Strontium	$(Sr + O = SrO)$	131 — 4
Aluminium	$(2Al + O^3 = Al_2O^3)$ pour $1/3 Al_2O^3$	130 — 5
Sodium	$(Na^2 + O = Na_2O)$	100 — 2
Potassium	$(K^2 + O = K_2O)$	97 — 2
Manganèse	$(Mn + O = MnO)$	90 — »
Zinc	$(Zn + O = ZnO)$	86 — 4
Étain	$(Sn + O = SnO)$	69 — 8
Étain	$(Sn + O^2 = SnO^2)$ pour $1/2 SnO^2$	67 — 9
Cadmium	$(Cd + O = CdO)$	66 — 4
Fer	$(2Fe + O^3 = Fe_2O^3)$ pour $1/3 Fe_2O^3$	63 — 7
Cobalt	$(Co + O = CoO)$	64 — »
Nickel	$(Ni + O = NiO)$	61 — 4
Antimoine	$(2Sb + 3O = Sb_2O^3)$ pour $1/3 Sb_2O^3$	55 — 5
Plomb	$(Pb + O = PbO)$	51 — »
Bismuth	$(2Bi + 3O = Bi_2O^3)$ pour $1/3 Bi_2O^3$	45 — 6
Cuivre	$(2Cu + O = Cu_2O)$	43 — 8
Mercure	$(Hg + O = HgO)$	24 — 8
Platine	$(Pt + O = PtO)$	15 — »
Argent	$(Ag^2 + O = Ag_2O)$	7 — »
Chrome	$(Cr^2 + O^3 = Cr_2O^3)$ pour $1/3 Cr_2O^3$	2 — 4

Ainsi théoriquement le potassium, le sodium, le manganèse, le zinc, l'étain, le cadmium, le fer, le chrome, seront déplacés de leurs oxydes par l'aluminium.

Ce sont là des conclusions établies par la théorie et ces renseignements précisent les conditions de réaction en diminuant les tâtonnements.

Si nous faisons intervenir ici un composé oxygéné comme le chromate neutre de potassium, que nous pouvons écrire CrO^4K^2 ou $\text{CrO}^3, \text{K}^2\text{O}$, on peut se demander quelle sera l'action de l'aluminium; étant donné que les réactions de l'aluminium sur les oxydes de potassium de chrome sont positives, on peut conclure de prime abord que l'aluminium réagira sur ce composé en déplaçant les deux métaux.

CHAPITRE II

HISTORIQUE

Sainte-Claire Deville, ayant obtenu l'aluminium à l'état fondu, en étudia les propriétés au point de vue des applications, et dans ses recherches, il fut aidé par MM. Charles et Alexandre Teissier frères, qui travaillaient dans son laboratoire de l'École normale. Il publia le résultat de ses recherches en 1859, dans un volume intitulé: *l'Aluminium, ses propriétés, sa fabrication et ses applications*.

En 1856, MM. Teissier, étudiant son action sur les oxydes de plomb et de cuivre, reconnaissent que la réaction est très vive et qu'elle a lieu avec explosion même en opérant sur de petites quantités.

Avec l'oxyde de fer, la réaction n'est pas complète et il se forme un alliage à équivalents égaux.



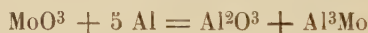
Ils n'arrivent pas à décomposer les oxydes de zinc et de manganèse. Avec les sulfates et les azotates

alcalins, il y a décomposition et détonation. Les carbonates mettent du charbon en liberté. Les silicates et les borates alcalins attaquent l'aluminium avec dépôt de bore et de silicium.

Wœhler et Deville, en 1856, étudièrent complètement l'action de l'aluminium fondu sur la silice et l'acide borique à haute température. Ils en déduisirent des méthodes pour préparer le silicium et des mélanges de borures et de borocarbures d'aluminium.



Wœhler de son côté, à la même époque, donne une méthode générale de préparation des métaux en partant de leur chlorure anhydre et en remplaçant le sodium par l'aluminium; puis il attaque les acides titanique, tungstique, molybdique, et prépare des alliages de ces différents métaux avec l'aluminium.



Pour obtenir peut-être du titane métallique cristallisé, Wœhler fondit un mélange d'acide titanique et de cryolithe avec un morceau d'aluminium. La cryolithe devait provoquer la formation de fluorure de titane. Pour faciliter la fusion et prévenir le percement du creuset, on ajoutait un flux composé d'équivalents égaux de KCl et NaCl. Le meilleur résultat fut obtenu avec 10 grammes d'acide titanique, 30 grammes de cryolithe, 30 grammes de flux

et 5 grammes d'aluminium, maintenus une heure environ à un bon feu de fusion d'argent. On obtint un composé formé d'aluminium, de titane et de silicium, brûlant avec un vif éclat dans le chlore gazeux que Wœhler désigna sous le nom de titane aluminium.

De même Wœhler prenant 15 grammes d'acide tungstique, 30 grammes de cryolithe, 30 grammes de KCl, NaCl et 15 grammes d'aluminium obtint par fusion au rouge du tungstène-aluminium dont nous avons donné la formule de réaction. Il fondit également de l'acide molybdique, de la cryolithe, du flux et de l'aluminium et obtint du molybdène-aluminium. Dans un autre sens, faisant agir l'aluminium sur le chlorure de manganèse anhydre, il obtint du manganèse-aluminium, puis du fer-aluminium, du nickel-aluminium.

Et c'est par hasard que Wœhler obtint du chrome-aluminium en essayant de préparer du chrome cristallisé par action de l'aluminium sur le chlorure de chrome. Ce chrome-aluminium obtenu fut étudié parce qu'il était bien cristallisé.

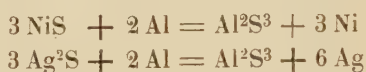
Vers la même époque Beketow reconnaît que la baryte, additionnée de chlorure de baryum pour la rendre plus fusible et chauffée avec l'aluminium, donne une masse métallique cristalline constituée par un alliage de 33 p. 100 de baryum. L'aluminium peut donc séparer le baryum de son oxyde.



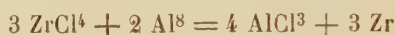
Charles Teissier essaya aussi l'action de l'aluminium sur certains sulfures.

Le sulfure d'argent introduit dans l'aluminium fondu donne un alliage d'argent et d'aluminium et forme du sulfure d'aluminium.

Avec un nickel souillé de soufre, il prépare un alliage de nickel-aluminium. Enfin avec les sulfures de fer, de zinc, de cuivre, il constate qu'il n'y a pas décomposition.



En 1862, Troost utilise l'aluminium pour essayer d'isoler le zirconium de son chlorure.



En 1877, Mallet, professeur à l'Université de Virginie, cherche à réduire la chaux, la baryte, la strontiane. Il chauffe simplement un mélange de chaux, de baryte ou de strontiane, avec de l'aluminium et il reconnaît qu'une partie du métal volatil est chassé de son oxyde. Toutefois la réduction n'est pas complète et le mélange perd seulement 3 p. 100 de son poids.

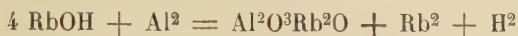


Deville et les frères Teissier remarquent que le carbonate de potasse donne du potassium.

En 1859, Beketow avait déjà montré que l'aluminium décomposait la potasse avec mise en liberté de la moitié du potassium contenu dans la réaction :



Il propose d'en faire une méthode industrielle, et l'étend au rubidium en 1888.



L'hydrate de rubidium est chauffé dans un cylindre de fer dans un four à gaz, avec la quantité voulue d'aluminium jusqu'au rouge clair, et les vapeurs qui prennent naissance amenées dans un réservoir en verre, au moyen d'un tube à dégagement où le rubidium se rassemble comme du mercure, et par suite de l'hydrogène se dégageant simultanément, garde son éclat métallique.

En prenant exactement la quantité d'aluminium nécessaire, on peut obtenir jusqu'à 66 p. 100 de rendement possible d'après l'équation précédente.

En 1893, Green et Mahl de Philadelphie donnent pour la première fois une méthode de préparation du manganèse presque pur et exempt de carbone. Ils chauffent dans un vase approprié du protoxyde de manganèse avec la quantité correspondante d'aluminium, et ils obtiennent du manganèse.



Il y a lieu de remarquer ici que les frères Teissier d'une part, et Mallet d'autre part avaient tenté la même réaction sans résultat.

A la même époque, Frank chauffant de l'aluminium en poudre fine dans un courant de CO^2 au rouge vif, obtint de l'alumine et du carbone en quantité théoriquement correspondante à la formule :



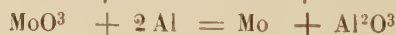
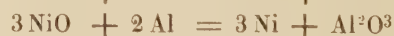
MM. Guntz et Masson répétant les expériences de M. Frank n'obtinrent pas les mêmes résultats. En chauffant au rouge de l'aluminium en poudre fine dans un courant de CO^2 , l'augmentation de poids fut très faible, mais en employant de l'aluminium porphyrisé du commerce, il y a souvent incandescence, et le produit obtenu n'est pas un mélange de $\text{Al}^2\text{O}^3 + \text{C}$, car avec de l'eau, il dégage de grandes quantités de méthane pur.

Il y a donc formation en même temps d'un peu de carbure d'aluminium.

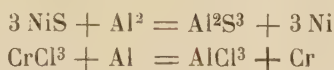
En 1896, Moissan en cherchant à isoler le vanadium de l'acide vanadique parvint à obtenir des alliages d'aluminium, même avec la plupart des métaux réfractaires et donna une méthode générale.

La préparation consiste à projeter sur un bain d'aluminium liquide un mélange de l'oxyde à réduire et de limaille d'aluminium. La combustion d'une partie de l'aluminium à la surface du bain dégage une quantité de chaleur tellement grande que les oxydes les plus réfractaires sont réduits. Le métal passe alors d'une façon continue dans le bain d'aluminium et vient augmenter le point de fusion de l'alliage. Cette préparation se fait par voie sèche et sans l'addition d'aucun fondant.

Moissan obtint ainsi des alliages d'aluminium avec le nickel, le molybdène, le tungstène, l'uranium, le titane et le vanadium.



En 1896, M. Charles Combes prépare ces mêmes alliages, mais il remplace l'oxyde par le chlorure ou le sulfure ; la réaction se passe à la température de fusion de l'aluminium. Avec un sulfure, il se produit du sulfure d'aluminium qui monte à la surface du bain et s'en sépare très nettement. Avec un chlorure il se produit du chlorure d'aluminium qui se volatilise. La réaction est immédiate et intégrale, en sorte que l'on peut calculer à l'avance le taux de l'alliage. M. Combe a préparé ainsi l'aluminium-nickel, l'aluminium-manganèse, l'aluminium-chrome.



Cette méthode est en somme la généralisation de celle indiquée par M. Charles Teissier, trente-cinq ans auparavant.

La même année, M. Héloüis prépare des alliages de vanadium en projetant de l'acide vanadique dans l'aluminium fondu. A cette température, on obtient des oxydes V^2O^4 , V^2O^3 , V^2O^2 et pour atteindre l'état métallique, il faut élever la température à 1775° . Il a obtenu ainsi des alliages *aluminium-vanadium*, puis ajoutant un oxyde à l'acide vanadique, M. Héloüis a préparé d'autres alliages :

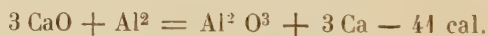
Ferro-aluminium-vanadium ;
Ferro-nickel-vanadium ;
Cuivre-aluminium-vanadium ;

Avec l'acide molybdique, la réaction est dangereuse, il y a explosion.

En 1898, M. Frank a pu réduire la plupart des oxydes en se servant de l'aluminium en poudre. Il a reconnu que la glucine, les oxydes de zinc, de cadmium, de mercure, de plomb, de bore, de silicium, de phosphore, d'arsenic, de fer, de manganèse, de nickel, de molybdène sont facilement réduits avec production de température élevée et souvent même avec explosion.

En constatant ces résultats, on voit que les frères Teissier et Mallet n'avaient pu réduire les oxydes de zinc et de manganèse, et leur insuccès est dû au mode opératoire.

En fait, les expérimentateurs ont confirmé les prévisions thermochimiques. Tous les oxydes venant après l'aluminium dans la classification donnée, ont été réduits par l'aluminium. La magnésie au contraire n'est pas réduite par l'aluminium, tandis que le magnésium réduit l'alumine ainsi que l'a montré Winckler. La chaux, la strontiane sont réduites par l'aluminium, avec formation d'alliage. La mise en liberté du métal alcalino-terreux donnerait une réaction endothermique.



PROCÉDÉ GOLDSCHMIDT. — En 1897, M. Hans Goldschmidt, à Essen-sur-Ruhr, a constitué toute une métallurgie nouvelle reposant sur les propriétés réductrices de l'aluminium. Sa méthode se distingue nettement par le fait suivant : la chaleur de réaction qui se dégage quelquefois avec une violence capable

d'explosion est utilisée en quelque sorte pour la production de la réaction elle-même, tandis qu'autrefois non seulement cette chaleur était perdue, mais elle se transformait en travail nuisible, et réduisait en poussière les creusets et les moufles. M. Goldschmidt a établi en effet qu'il n'est pas nécessaire de porter le mélange d'oxyde et de poudre d'aluminium à sa température d'inflammation, mais qu'il suffit au contraire de provoquer artificiellement l'inflammation en un seul point pour que la réaction se répande de là plus ou moins rapidement à travers la masse entière.

Il n'est donc pas nécessaire d'opérer dans un fourneau; il en résulte une économie de combustible, indépendamment de la régularisation de la réaction.

Ce n'est pas tout, la possibilité de conduire la réaction à l'intérieur d'un vase, sans addition de chaleur extérieure, rend la méthode facile et pratique. Quand la réaction se produit brusquement dans un mélange surchauffé, la plupart du temps les vases ne résistent pas à la violence de la réaction; en outre, on ne peut trouver pour la fabrication des creusets aucune substance susceptible de résister à la double action simultanée du feu extérieur et de la chaleur intérieure.

Dans la méthode de Goldschmidt, les parois extérieures du creuset, pendant la réaction, restent froides et ne s'échauffent que progressivement par conductibilité alors que la réaction est déjà terminée. La réaction se produit, en effet, très rapidement et

donne lieu à une température du même ordre qu'on réalise au four électrique, ce qui a fait donner par M. Goldschmidt le nom de four électrique secondaire au vase dans lequel il produit la réaction.

On a pu se rendre compte des hautes températures réalisables dans ces expériences en comparant l'énergie qu'elles mettent en jeu avec celle qui est utilisée au four électrique.

M. Goldschmidt prépare 100 kilogrammes de chrome en vingt-cinq minutes.

MM. Matignon et Hélouis ont obtenu une décomposition complète en cinq secondes, en faisant intervenir 1 kilogramme d'acide vanadique, avec la quantité correspondante d'aluminium.

La température est variable avec l'exothermicité de l'oxyde à réduire. Les oxydes de cuivre, de plomb, par exemple, fourniront un dégagement supérieur à celui des oxydes de fer.

Pour réaliser de hautes températures, il faut opérer sur des quantités notables de substances, car le rayonnement superficiel, qui devient prépondérant sur de petites masses, abaisse notablement la température. Il est impossible d'obtenir du chrome fondu en opérant sur 300 ou 400 grammes d'un mélange. On sait en effet que le chrome est infusible dans la forge de Deville et à la température du chalumeau oxyhydrique (environ 2000°). En traitant 3 ou 4 kilos du mélange, la température obtenue est suffisante pour donner du chrome fondu qui se rassemble en un culot au fond du creuset en se séparant de l'alumine plus légère.

Goldschmidt amorce ses réactions avec du peroxyde de baryum et de l'aluminium.

Il obtient des métaux purs et surtout exempts de carbone, mais contenant de l'aluminium si l'on ne prend la précaution de mettre un léger excès d'oxyde à réduire dans le mélange. On obtient des alliages d'aluminium si celui-ci est en quantité théorique ou en léger excès.

Goldschmidt a pu préparer des alliages de fer et de titane en prenant de l'oxyde de fer et de l'acide titanique, et en les faisant réduire par l'aluminium. A Essen-sur-Ruhr, en Allemagne, il fabrique du chrome et du manganèse exempts de carbone pour les besoins de l'industrie, de même que la Société Électrochimique en France. Les mêmes usines préparent des alliages de chrome et cuivre, de fer et titane.

M. Stavenhagen, en 1899, a cherché vainement à préparer le tungstène et le molybdène à l'état fondu par la méthode de Goldschmidt. La température produite n'est pas suffisante pour amener ces métaux à fusion. Il a pu cependant les amener à l'état de lingots, en projetant au-dessus du corindon encore liquide des feuilles d'aluminium et de l'oxygène liquide. La combustion vive du métal élève la température au point de fusion du molybdène et du tungstène.

RÉDUCTION DES SULFURES. — Nous avons donné les essais de réduction faits sur les sulfures. Ici les propriétés réductrices n'ont plus la même importance et la même généralité.

Le tableau suivant, qui donne la chaleur de la combinaison d'un atome de S avec les différents métaux, montre que l'aluminium n'arrive plus en tête de la série.

Calcium	404	calories
Potassium	403	—
Strontium	99,3	—
Sodium	89	—
Magnésium	79	—
Manganèse :	45	—
Zinc	43	—
Aluminium	42	—
Cadmium	34	—
Fer	24	—
Cobalt	24	—
Cuivre	20	—
Plomb	20	—
Nickel	49	—
Antimoine	41,5	—
Mercure	40	—
Argent	3	—

Alors que l'aluminium réduit toujours les sulfures de cadmium, de fer, de cobalt, de cuivre, de plomb, de nickel, il est sans action sur les sulfures alcalins, alcalino-terreux, sur ceux de magnésium, manganèse, zinc ; on remarque aussi que la chaleur dégagée est moins élevée avec un sulfure qu'avec un oxyde.

Aussi, dans la plupart des cas, la réaction ne se propage pas d'elle-même et il est nécessaire de chauffer. On peut aider la réaction en remplaçant le sulfure par le sulfate qui apporte avec lui de l'oxygène susceptible de se combiner avec l'aluminium,

mais dans la plupart des cas, les réactions sont explosives.



D'une façon générale les réactions avec les sulfates sont extrêmement violentes, plus dangereuses qu'avec les nitrates eux-mêmes.

Les chlorures sont des corps trop volatils pour qu'on puisse leur appliquer la méthode de réduction à l'aluminium. Les propriétés réductrices de ce métal sur la série des chlorures sont de même ordre que dans la série des sulfures, mais avec des dégagements de chaleur plus grands; aussi les chlorures alcalins et alcalino-terreux, ceux de magnésium, de manganèse ne seront pas décomposés par l'aluminium.

En 1901, M. Duboin, de la Faculté des sciences de Grenoble, mélangeant sans précaution de l'eau et de l'aluminium porphyrisé et allumant, obtint une flamme vive et d'un éclat incomparable. Il se forme de l'alumine et l'hydrogène de l'eau brûle dans l'air pour redonner de l'eau.

Mélangeant quatre atomes d'aluminium pour une molécule d'alumine, il obtint l'oxyde Al^2O de M. Pionchon. Il constata aussi qu'un mélange de chromate de potassium et d'aluminium brûle.

Toutes les réactions que nous venons de signaler montrent quelle importance prend l'aluminium en raison de ses propriétés réductrices. Celles-ci sont d'ailleurs conformes aux prévisions thermiques. Nos essais sur les chromates ont pour but de préciser l'action de l'aluminium sur ces corps oxygénés.

CHAPITRE III

ACTION DE L'ALUMINIUM SUR LE CHROMATE DE BARYUM

Le chromate de baryum de formule CrO_4Ba est peu soluble dans l'eau, soluble dans les acides chlorhydrique et azotique.

Le produit que nous avons employé a été pulvérisé et desséché complètement.

Quant à l'aluminium, nous nous sommes servis de celui connu dans le commerce sous le nom de poudre de bronze n° 1 et n° 2.

Nous avons chaque fois ajouté au mélange de l'aluminium porphyrisé pour faciliter la réaction.

La finesse de l'aluminium est très importante en aluminothermie parce qu'elle permet de régler la vitesse de propagation de la réaction.

Nous avons d'autre part constaté que le mélange d'aluminium et de chromate ne s'enflamme pas directement et que la flamme d'un bec de Bunsen ou du gaz oxyhydrique ne portait aucun point à l'incandescence. Nous en avons conclu qu'il faut amorcer la réaction.

C'est en effet un fait bien établi pour les oxydes qu'une fois provoquée en un point du mélange intime et de la poudre d'oxyde, la réaction se propage d'elle-même. On y arrive simplement en déposant en un point du mélange une petite quantité d'un autre mélange facilement inflammable et susceptible de produire une température élevée.

AMORÇAGE DE LA RÉACTION. — Nous avons employé plusieurs procédés :

1° Un peu de magnésium métallique est placé en un point du mélange. Un bec de Bunsen suffit pour porter un des points du magnésium à l'incandescence et le faire brûler; la petite quantité de magnésium employé donne de la magnésie MgO et la chaleur dégagée dans la formation de MgO suffit pour commencer l'action de l'aluminium sur le chromate de potassium. La réaction se produit immédiatement.

On peut remplacer ce magnésium pulvérisé par un fil de magnésium dont on plonge une des extrémités dans le mélange et qu'on porte à l'incandescence à l'autre extrémité.

2° D'autre part, nous basant sur la préparation du chrome de Goldschmidt (réduction du sesquioxyde de chrome par l'aluminium) avec réaction théorique :



nous avons fait un mélange de :

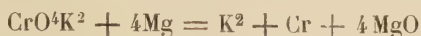
Une molécule de sesquioxyde de chrome soit, Cr^2O^3 ;

Une molécule d'aluminium, soit Al^2 .

Une petite partie de ce mélange, placée en un point du mélange chromate de potassium et aluminium, peut être enflammée par la flamme d'un chalumeau à oxygène, et la réaction est amorcée.

Ici, la flamme d'un bec de Bunsen ne suffit pas.

3° Si, dans la réaction citée plus haut, on remplace l'aluminium par le magnésium, on a :



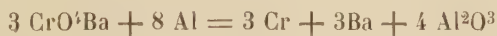
Ce mélange s'enflamme sous l'influence de la flamme d'un bec de Bunsen ; chauffé dans un tube en verre, il est porté à l'incandescence au moment où le verre commence à se ramollir. Ce mélange amorce très bien la réaction.

4° En mélangeant 2 gr. 50 d'aluminium, et 10 gr. de peroxyde de baryum on a également une très bonne amorce.

VITESSE DE PROPAGATION DE LA RÉACTION. — La réaction amorcée, la vitesse de propagation dépend de la chaleur dégagée dans la réaction. On réglera dans chaque cas la vitesse de la réaction en prenant de l'aluminium plus ou moins fin, et aussi en réalisant le mélange d'aluminium et chromate plus ou moins intime.

Le magnésium agit sur les chromates plus rapidement que l'aluminium et étant plus volatil que ce dernier, les réactions qu'il donne sont aussi plus souvent explosives.

M. O. — Théoriquement nous pouvons poser la réaction :



En considérant les poids moléculaires, nous prenons :

Chromate de baryum . .	75 gr. 9
Aluminium	21 gr. 6

Nous mélangeons au mortier les deux poudres et un peu de ce mélange est disposé sur un têt à gaz. Nous amorçons avec un peu de magnésium en limaille, et celui-ci à l'incandescence, la masse brûle rapidement.

Dans un creuset en terre réfractaire, nous avons mis une vingtaine de grammes du mélange, et nous avons amorcé la réaction. Immédiatement toute la masse est portée à l'incandescence, et le creuset rougit à la partie inférieure. A ce moment nous projetons dans le creuset et par intervalles rapprochés de petites quantités de mélange.

Le creuset entièrement rouge contient alors un mélange tout entier incandescent.

On laisse refroidir, et il est ensuite très facile de séparer la masse métallique du creuset ; à la partie supérieure de ce dernier, et sur ses parois, se trouve la plus grande partie de l'alumine et de la baryte formées dans la réaction ; à la partie inférieure, et au centre de la masse, s'est rassemblée la partie métallique, ayant encore de la ressemblance avec une scorie, mais qu'on brise déjà difficilement. En la brisant violemment, on peut séparer des globules parsemés dans la masse et de grosseurs différentes ; ces globules, ternes à la partie extérieure, se brisent avec difficulté et présentent une cassure d'un bel éclat métallique.

Cette constatation nous indique que certains points seulement du mélange ont atteint une température suffisante pour fondre les métaux formés dans la réaction ; et ceci n'a rien qui doive nous étonner si nous nous souvenons que MM. Matignon et Hélouis indiquent qu'il faut opérer au moins avec 500 gr. de mélange pour porter à fusion les culots obtenus, séparer ainsi nettement les métaux du corindon ; et nous n'avons opéré, ici, que sur 90 grammes.

Il est certain donc que si l'on opérait sur de plus grandes quantités de mélange, on obtiendrait comme dans la préparation du chrome et du manganèse de Goldschmidt, un culot métallique très solide, tout réuni à la partie inférieure, tandis que l'alumine fondue formerait une croûte compacte à la partie supérieure du creuset.

Un de ces globules, attaqué par de l'acide chlorhydrique, dégage d'abord de l'hydrogène, et le dégagement terminé, on constate que le reste du globule est recouvert d'une couche poussiéreuse et noirâtre. En frottant le globule contre les parois de la capsule, on arrive à le dissoudre complètement, à part la partie ténue, insoluble qui empêchait l'attaque.

Dans ces conditions la dissolution est très longue, tandis qu'elle est rapide si on prend la précaution de pulvériser le globule.

La partie colorée, insoluble dans l'acide chlorhydrique, ne se dissout ni dans l'acide azotique, ni dans l'eau régale. Fondue au chalumeau, avec un peu de carbonate de soude et d'azotate de soude, on obtient

une masse jaune où il est facile de caractériser l'acide chromique.

ANALYSE DES GLOBULES MÉTALLIQUES. — Plusieurs globules sont brisés d'abord grossièrement au marteau, puis le tout est mis dans un mortier en agate, et pulvérisé très finement. On prélève 0 gr. 50 très exactement de la partie pulvérisée, on porte ces 0 gr. 50 dans une capsule en porcelaine, on les traite par un excès d'acide chlorhydrique; l'attaque se produit et au bout de deux heures en s'aidant légèrement de la chaleur, on a une solution verte, il reste au fond de la capsule un léger résidu coloré.

1° *Résidu*. — Ce résidu recueilli sur un filtre double lavé soigneusement, desséché et pesé donne comme poids 0 gr. 031.

Il est porté dans une capsule en platine, où le filtre est brûlé et calciné; on ajoute au résidu 0 gr. 10 d'azotate de potasse et 0 gr. 20 de carbonate de soude pur. On fond; on traite la masse fondue par l'eau bouillante; on fait passer le tout du creuset en platine dans une capsule en porcelaine; on ajoute 4 à 5 grammes de chlorate de potasse, on sursature faiblement avec de l'acide chlorhydrique; on évapore à consistance sirupeuse en ajoutant par petites portions du chlorate de potasse pour chasser tout l'acide chlorhydrique libre. On étend alors avec de l'eau. (Si l'on n'évaporerait pas ici, en présence d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, une partie de l'acide chromique serait réduite par l'acide azoteux

contenu dans le liquide et alors, l'ammoniaque précipiterait de l'oxyde de chrome avec l'alumine dans le cas où celle-ci serait à doser.)

On ajoute à la dissolution un excès d'acétate de soude, puis de l'acide acétique jusqu'à réaction fortement acide et l'on précipite avec de l'acétate de plomb neutre.

Le précipité lavé est rassemblé sur un filtre double, puis séché au bain-marie et pesé lorsque le filtre ne perd plus de poids à la dessiccation.

Poids de chromate de plomb obtenu : 0 gr. 144.

Or, 100 de chromate de plomb correspondent à 46,25 de Cr et à 21,46 de Cr^2O^3 .

Le facteur de l'oxyde de chrome au chromate de plomb est de :

$$\frac{21,46}{100} = 0,2146$$

0 gr. 144 de chromate de plomb correspondent donc à :

$$0,144 \times 0,2146 = 0 \text{ gr. } 0304 \text{ en } \text{Cr}^2\text{O}^3$$

On peut donc considérer que le résidu est formé entièrement d'oxyde de chrome.

2° *Solution.* — La solution chlorhydrique peut contenir Al, Cr et Ba ; on évapore au bain-marie et à siccité, puis on reprend par de l'eau légèrement acidulée par de l'acide chlorhydrique.

Dans cette dissolution étendue, chaude et légèrement acide on ajoute de l'acide sulfurique dilué.

On laisse refroidir, on recueille sur filtre double taré le sulfate de baryum précipité. On dessèche et on pèse :

Poids de sulfate de baryte trouvé: 0 gr. 089.

Or, 100 de SO^4Ba contiennent 58,92 de Ba.

le facteur de Ba à SO^4Ba est donc :

$$\frac{58,92}{100} = 0,5892$$

et 0 gr. 089 de sulfate de baryum contiennent :

$$0,089 \times 0,5892 = 0 \text{ gr. } 0524 \text{ Ba.}$$

La solution acide d'où on a précipité Ba est presque neutralisée par du carbonate de soude pur ; on ajoute un excès d'azotate de soude, on met dans la liqueur du brome et on chauffe. L'oxyde de chrome se change ainsi facilement en acide chromique, surtout si l'on ajoute de temps en temps du carbonate de soude pour maintenir le liquide presque neutre.

Tout l'oxyde de chrome transformé en acide chromique, on sépare l'alumine d'avec l'acide chromique. A la dissolution chaude étendue, on ajoute du chlorure d'ammonium, puis de l'ammoniaque en léger excès. On chauffe à une douce ébullition que l'on maintient jusqu'à ce que toute l'ammoniaque soit chassée. On laisse déposer ; on décante le liquide clair sur un filtre sans y laisser arriver le précipité. On verse de l'eau bouillante dans le vase à précipité,

on agite, on laisse de nouveau déposer; on lave ainsi trois fois par décantation puis on jette le précipité sur un filtre et on le lave à l'eau bouillante. On adapte l'entonnoir à une trompe de façon à filtrer par succion.

Après succion, on dessèche d'abord le précipité à l'étuve et bien complètement, puis on calcine lentement pour éviter les projections, et avant de faire la pesée, on expose le précipité calciné au chalumeau à la température voisine du blanc, pour être certain que les dernières traces d'acide sont expulsées.

Poids d'alumine trouvée : 0 gr. 221

100 d' Al_2O_3 contiennent 52,94 d'Al

Facteur de Al à Al_2O_3

$$\frac{52,94}{100} = 0,5294$$

donc :

$$0,221 \times 0,5294 = 0 \text{ gr. } 1169 \text{ d'Al}$$

Dans le liquide filtré, on ajoute à la solution de chromate un excès d'acétate de soude, puis de l'acide acétique jusqu'à réaction fortement acide, et on précipite avec de l'acétate neutre de plomb. Le précipité obtenu est lavé à plusieurs reprises par décantation, puis le précipité est jeté sur un filtre double et desséché au bain-marie, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids, puis pesé :

Poids obtenu 1 gr. 79.

Or, 100 de chromate de plomb correspondent à 46,22 de chrome.

Le facteur du chromate de plomb au chrome est donc :

$$\frac{16,22}{100} = 0,1622$$

Donc :

$$1,79 \times 0,1622 = 0 \text{ gr. } 2903 \text{ de chrome.}$$

Nous avons comme composition des globules métalliques :

Oxyde de chrome	0,0310
Aluminium.	0,1169
Baryum.	0,0524
Chrome.	0,2903
	0,4906

soit pour 1 gramme :

Oxyde de chrome.	0,0620
Aluminium.	0,2338
Baryum.	0,1048
Chrome.	0,5806
	0,9812

Les métaux contenus dans ces globules sont donc bien à l'état métallique.

Deuxième expérience. — Le mélange de chromate de baryum et aluminium préparé comme dans la première expérience, nous avons placé la totalité du mélange dans un creuset et nous avons allumé. La réaction a été plus violente, il y a eu des projections et dans le résidu de la réaction nous n'avons trouvé qu'un globule métallique du poids de 0 gr. 72, et que

j'ai soumis à l'analyse dans les mêmes conditions que pour la première expérience.

Voici les résultats obtenus avec une prise d'essai de 50 centigrammes :

Oxyde de brome.	0,029
Baryum.	0,0828
Aluminium.	0,0835
Chrome.	0,3434
	0,5084

soit pour 1 gramme :

Oxyde de chrome.	0,058
Baryum.	0,1756
Aluminium.	0,1770
Chrome.	0,6262
	1,0368

Nous ne chercherons pas à expliquer ici les différences que l'on peut trouver dans les poids des différents éléments.

Les quantités de matières mises en présence ne suffisent pas à liquéfier toute la masse et par conséquent ne peuvent pas nous donner des produits bien définis.

Nous sommes exposés en tout cas à avoir des produits variant avec chaque opération, selon que telle ou telle partie de la masse aura été liquéfiée.

Cet inconvénient disparaîtrait en opérant sur une quantité suffisante de matière, et il est évident que

nous obtiendrions des alliages de chrome-baryum-aluminium définis.

Retenons qu'ici encore l'aluminium a joué son rôle de réducteur. Il n'agirait probablement que comme réducteur et ne rentrerait pas dans l'alliage si on prenait la précaution d'augmenter la quantité de chromate par rapport à l'aluminium.

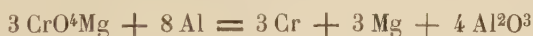
CHAPITRE IV

ACTION DE L'ALUMINIUM SUR LE CHROMATE DE MAGNÉSIUM

Le chromate de magnésium se présente en beaux cristaux jaunâtres contenant de l'eau de cristallisation. Ils sont solubles dans l'eau, et si on les chauffe ils commencent par fondre dans l'eau de cristallisation.

Nous avons desséché le produit complètement à l'étuve jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids, et nous avons pulvérisé le chromate desséché.

Nous avons posé l'équation suivante :



et nous avons pesé :

Chromate de magnésium	42 gr.
Aluminium	24 gr. 6

Nous avons mélangé les deux poudres très exactement, et nous en avons porté une certaine quantité

dans un creuset en terre réfractaire ; nous avons allumé le mélange avec le magnésium comme amorce. Le mélange brûle avec explosion, et des parcelles incandescentes sont projetées dans toutes les directions. Nous avons ajouté à ce qui restait dans le creuset le reste du mélange, mais avec précaution, par très petites quantités à la fois. A chaque charge, il se produit une vive lumière et il y a projection.

Nous avons retrouvé dans le creuset un résidu en poudre plus ou moins fine mais pas de scorie agrégée.

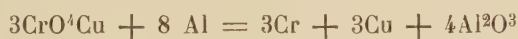
Cette opération nous a montré que les éléments mis en présence réagissent avec beaucoup de violence et l'explosion a empêché de constater s'il y a ici action réductrice. On se souvient que dans le tableau de chaleur de combustion d'un certain nombre d'éléments, et en rapportant ces chaleurs à la quantité d'oxyde contenant un atome d'oxygène, que nous avons donné, nous avons constaté que l'aluminium se trouvait après le magnésium, et que par conséquent, l'aluminium ne réduisait pas la magnésie. Il aurait été intéressant de constater ici la réduction du chromate de magnésium, par l'aluminium, en chrome et magnésium.

CHAPITRE V

ACTION DE L'ALUMINIUM SUR LE CHROMATE DE CUIVRE

Le chromate cuivrique, de formule CrO^4Cu , se présente en cristaux d'un rouge foncé, solubles dans l'eau, et la solution aqueuse présente tous les caractères du cuivre d'une part, et de l'acide chromique d'autre part.

Le produit que nous avons employé a été pulvérisé, puis desséché jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids et nous avons posé l'équation suivante :



Nous avons pesé :

Chromate de cuivre	48 gr. 9
Aluminium	21 gr. 6
L. MARTIN,	3

et nous en avons effectué le mélange intime au mortier.

La flamme d'un bec de Bunsen et celle du gaz oxhydrique dirigées sur un peu du mélange, n'ont pas amorcé la réaction : nous nous sommes encore servi du magnésium pour enflammer le mélange. On enflamme d'abord une petite quantité de poudre, pour éviter les projections, puis on projette, au fond du creuset incandescent, le reste de la poudre par petites quantités.

De nombreuses projections se produisent, et une partie seulement se retrouve dans le creuset.

La réaction terminée, on laisse refroidir, et on constate que le résidu est identique à celui obtenu avec le chromate de baryum. En le brisant, nous pouvons recueillir quelques globules métalliques, cuivrés extérieurement; brisés, ils présentent une belle cassure métallique argentée.

Analyse des globules métalliques. — Trois globules moyens sont d'abord cassés grossièrement dans un mortier en fonte, puis réduits en poudre fine dans un mortier en agate.

Nous avons pesé 0 gr. 50 de poudre, que nous avons portée dans une capsule en porcelaine, et soumise à l'action de l'acide chlorhydrique, action que nous avons prolongée pendant vingt-quatre heures.

Il reste dans la capsule un léger résidu coloré que nous avons recueilli sur un filtre double, lavé et desséché.

Le résidu pèse. 0 gr. 039

Ce résidu est fondu avec de l'azotate de potasse et du carbonate de soude, puis la masse fondue traitée par de l'eau bouillante et on continue l'opération comme pour les globules chrome-baryum-aluminium, de façon à transformer tout le chrome du résidu en chromate de plomb.

Poids de chromate de plomb obtenu, . . . 0 gr. 468

correspondant à :

$$0,468 \times 0,2146 = 0 \text{ gr. } 0334$$

Le résidu est donc formé entièrement d'oxyde de chrome. Dans la solution chlorhydrique, il peut y avoir des sels de cuivre, de chrome, d'aluminium.

La solution est évaporée à siccité, puis le résidu est repris par de l'eau légèrement acidulée par de l'acide chlorhydrique. La solution portée à l'ébullition est traitée par un courant de gaz sulfhydrique, pendant assez longtemps, en continuant l'ébullition de façon à ce que le précipité soit plus dense et se laisse mieux laver. On s'assure que le dépôt est complet lorsque le liquide surnageant n'est plus précipité, ni même coloré par une solution concentrée d'acide sulfhydrique. On filtre rapidement. On lave, sans arrêt, avec de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré. Le filtre et le précipité sont chauffés au rouge dans un creuset fermé que l'on retire du feu de temps en temps et qu'on ouvre quelques secondes. On obtient un composé $\text{Cu}^2\text{S}^3, \text{CuO}$, plus ou moins mélangé d'oxyde et de sulfure de cuivre; mais

comme Cu^2S , et CuO renferment p. 100 la même quantité de cuivre, il est facile du poids obtenu de déduire la quantité de cuivre (Ulrici).

Cette façon d'opérer n'est pas d'une précision absolue, mais elle est très simple et suffit dans ce cas.

$$\begin{array}{rcll} \text{Poids trouvé} & . & . & . & . & . & 0 \text{ gr. } 171 \\ 158 \text{ de } \text{Cu}^2\text{S} & \text{contiennent} & 126 \text{ de cuivre} & & & & \\ 0.171 & - & - & x & - & & \\ & & & x = 0 \text{ gr. } 138 \text{ de cuivre} & & & \end{array}$$

La solution d'où on a extrait le cuivre est portée à l'ébullition pendant quelques minutes et filtrée, puis neutralisée par du carbonate de soude pur; on ajoute un excès d'azotate de soude, on met dans la liqueur du brome et on chauffe comme dans une opération précédente. On transforme l'oxyde de chrome en acide chromique, et on sépare celui-ci de l'alumine.

On précipite l'alumine avec du chlorure d'ammonium et de l'ammoniaque. Le précipité lavé, calciné, constitue un poids de :

$$\begin{array}{l} \text{Al}^2\text{O}^3 = 0 \text{ gr. } 136 \\ \text{Correspondant à } 0 \text{ gr. } 072 \text{ d'Al} \end{array}$$

On précipite ensuite l'acide chromique à l'état de chromate de plomb, précipité qu'on lave et sèche.

$$\begin{array}{l} \text{Poids trouvé} = 1 \text{ gr. } 622 \text{ de chromate de plomb} \\ \text{d'où, chrome} = 0 \text{ gr. } 263 \end{array}$$

Ceci nous donnerait pour la composition du globule métallique cuivre-chrome-aluminium :

	pour 0 gr. 50	pour 1 gramme
Oxyde de chrome .	0,035	0,070
Cuivre.	0,438	0,276
Aluminium	0,072	0,444
Chrome	0,263	0,526
	0,508	1,016

Une deuxième analyse nous a donné les mêmes résultats.

Ces analyses nous montrent que l'aluminium a bien agi comme réducteur, et que le globule constitue bien un alliage.

CHAPITRE VI

ACTION DE L'ALUMINIUM SUR LE CHROMATE DE BISMUTH

Le chromate de bismuth que nous avons employé se présentait sous forme de poudre jaunâtre insoluble dans l'eau, soluble dans les acides. Nous avons posé la réaction suivante :



Nous avons pesé :

Chromate de bismuth . . .	96 gr. 9
Aluminium	24 gr. 6

et nous avons mélangé intimement.

Nous avons enflammé une partie du mélange, en amorçant avec du magnésium, et la réaction se traduit par une explosion.

Si l'on opère dans un creuset, et qu'ayant enflammé une petite partie, on ajoute le reste du mélange par

petites quantités, il se produit à chaque addition une vraie explosion, et le creuset est rapidement porté au rouge.

Il ne reste dans le creuset, à la fin de la réaction, qu'une poudre noirâtre.

Il est nécessaire dans l'opération de se tenir à une certaine distance du creuset.

ACTION DE L'ALUMINIUM SUR LE CHROMATE DE PLOMB

Les mêmes phénomènes que nous avons constatés avec le chromate de bismuth se reproduisent ici.

La réaction a lieu avec explosion, et les débris de la réaction se retrouvent tout autour du creuset.

ACTION DE L'ALUMINIUM SUR LE CHROMATE D'ÉTAIN

Le chromate d'étain se présente en poudre noirâtre insoluble dans l'eau, soluble en partie dans les acides.

Nous avons pesé :

Chromate d'étain.	61 gr. 5
Aluminium	21 gr. 6

et nous avons mélangé intimement.

Une petite partie de ce mélange, portée dans un creuset et amorcée, ne s'enflamme pas. Il se produit bien quelques projections autour du magnésium, mais la réaction ne gagne pas le reste du mélange.

Pour que la réaction s'accomplisse, il faut chauffer le mélange dans le creuset et enflammer ensuite.

Le mélange est encore explosible.

CHAPITRE VII

ACTION DE L'ALUMINIUM SUR LE CHROMATE NEUTRE DE POTASSIUM

Avant d'exposer les expériences faites avec le chromate de potassium, nous voulons faire remarquer que nous avons rencontré ici des difficultés, résultant de la haute température où s'effectue la transformation, de la volatilité du potassium mis en liberté, et de la grande affinité de l'oxygène pour le potassium et l'aluminium; nous n'avons pu recueillir du potassium qu'il est cependant facile de mettre en évidence. C'est pourquoi nous réservons ce sujet.

Nous avons desséché complètement le chromate de potassium, et conformément aux prévisions théoriques nous avons posé :



Nous avons pris :

Chromate neutre de potassium . . .	494 gr. 5
Aluminium	72 gr.

et nous avons mélangé intimement.

Première expérience. — On prend 50 grammes du mélange qu'on dispose sur un têt à gaz, et on amorce la réaction. L'incandescence obtenue en un point, on s'éloigne.

Le mélange brûle rapidement se transforme en une masse rouge vif et le têt à gaz sous l'influence de la chaleur dégagée rougit. En même temps, il se dégage des torrents de vapeurs blanchâtres à odeur caractéristique de lessive alcaline.

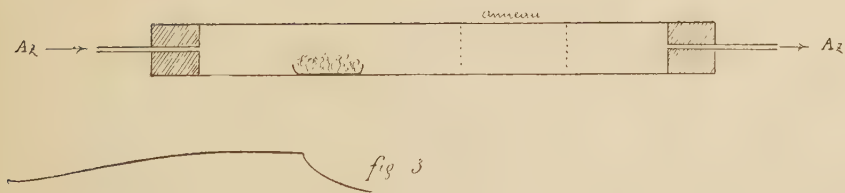
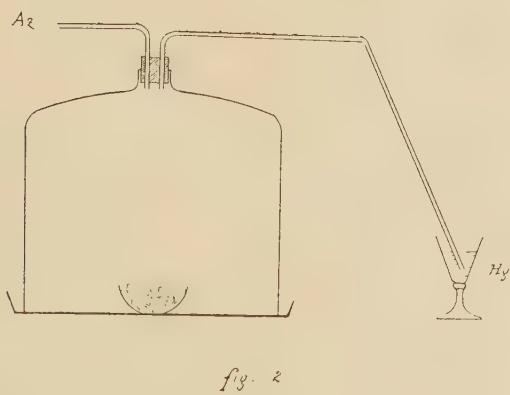
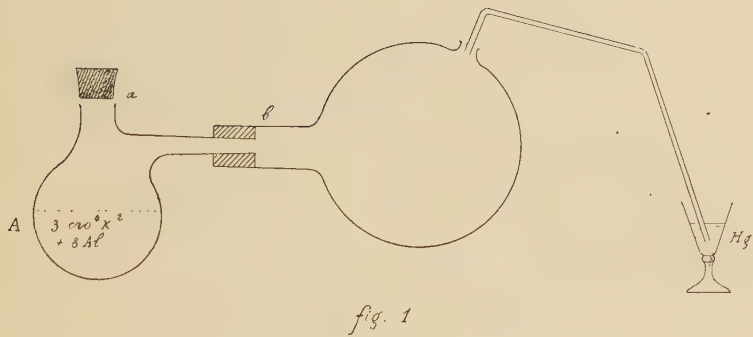
N'ayant pu recueillir les vapeurs, nous avons mis de côté le résidu de la réaction, et nous avons procédé à de nouvelles expériences en vue de condenser les vapeurs et connaître leur composition.

Deuxième expérience. — L'appareil se compose (fig. 1) :

1° D'une cornue *A* en terre réfractaire, à deux tubulures *a* et *b* ; un bouchon est préparé pour fermer rapidement l'ouverture *a* ;

2° D'un ballon *B* à deux tubulures, l'une dans laquelle s'engage hermétiquement la tubulure *b* de la cornue ; la deuxième ouverture du ballon est munie d'un tube recourbé dont l'extrémité libre plonge dans une petite cuve à mercure.

On introduit dans la cornue par l'ouverture *a* du mélange $3 \text{ CrO}_4\text{K}^2 + 8 \text{ Al}$ de façon à remplir le tiers de la cornue, et on plonge un fil de magnésium dans le mélange, l'autre extrémité du fil sortant de la cornue. On allume ce dernier et lorsque l'incandescence du fil gagne l'intérieur de la cornue, on ferme



celle-ci avec le bouchon préparé d'avance, et on s'éloigne de l'appareil.

Presque aussitôt des vapeurs blanchâtres pénètrent dans le ballon *B*; en même temps, la cornue, sous l'influence de la chaleur dégagée dans la réaction, est portée au rouge; puis des fêlures se produisent sur les parois de la cornue par lesquelles s'échappent des torrents de vapeurs qui inondent la salle en même temps que l'on perçoit de longues flammes violacées autour de la cornue; quelques projections lumineuses se produisent dans le ballon *B* qui ne tarde pas à se briser. La réaction ne demande pas plus de trois à quatre minutes pour être terminée complètement.

Au moment où le ballon se brise, nous constatons que ses parois intérieures sont recouvertes d'un léger dépôt à reflets métalliques; sans perdre de temps, nous plongeons les parois du ballon présentant des parties teintées dans un cristalliseur rempli aux deux tiers d'eau. Il se produit chaque fois qu'un morceau de ballon est plongé dans l'eau des étincelles, et le dépôt signalé se dissout dans l'eau.

Un thermomètre placé dans le cristalliseur accuse une élévation de température de 4° 2.

L'eau contenue dans le cristalliseur présente à ce moment une réaction alcaline.

L'acide tartrique, le tartrate acide de soude, l'acide picrique, l'acide perchlorique, le chlorure de platine, nous ont donné dans cette solution les réactions des sels de potassium.

Étant donné que de grandes quantités de vapeurs

s'étaient échappées par les fêlures produites sur le ballon, nous n'avons pas fait le titrage alcalimétrique de la solution obtenue, et nous avons préféré obtenir du potassium isolé de façon à prouver que nous avions bien affaire à cet élément.

Nous avons mis de côté le résidu de la réaction contenu dans la cornue, et nous avons procédé à une nouvelle expérience.

Troisième expérience. — Étant donnée l'énorme quantité de vapeurs produites dans la réaction, nous avons pensé que l'opération pourrait se faire dans une grande cloche et que le potassium produit se condenserait sur les parois de la cloche. Mais le volume de cette dernière augmentant, il y avait lieu de tenir compte de la quantité d'oxygène contenu dans l'appareil; aussi nous avons opéré dans de l'azote.

L'appareil employé comprend (fig. 1) :

- 1° Un appareil producteur d'azote ;
- 2° Une cloche ouverte à la partie supérieure ;
- 3° Un cristalliseur.

L'azote provient d'un gazomètre et a été préparé avec un appareil à production continue (Cu et AzH^3 à froid, au contact de l'air).

Le gaz est lavé soigneusement à sa sortie du gazomètre, d'abord dans un flacon contenant de l'acide sulfurique dilué pour le priver d'ammoniaque, et ensuite dans un flacon contenant de l'acide sulfurique pur pour le dessécher.

La cloche est pourvue à la partie supérieure d'un bouchon à deux ouvertures, correspondant d'un côté avec le gazomètre, et de l'autre côté un tube deux fois recourbé plonge dans une cuve à mercure.

La cloche peut pénétrer dans un cristalliseur sur le fond duquel on a coulé de la paraffine.

On soulève légèrement la cloche, on place au milieu du cristalliseur un têt à gaz sur lequel on a déposé 20 grammes du mélange $3 \text{ CrO}^4\text{K}^2 + 8 \text{ Al}$, et on fait arriver l'azote lentement; l'azote, étant plus léger que l'air, déplace ce dernier dans la cloche, et on constate que la cloche est pleine d'azote lorsqu'une allumette présentée à la partie inférieure de la cloche s'éteint immédiatement.

Un fil de magnésium un peu long plonge dans le mélange à amorcer. On allume à une extrémité, on fixe la cloche dans le cristalliseur paraffiné et on s'éloigne. On a cessé l'introduction de l'azote après avoir constaté que la cloche en était pleine.

Après quelques secondes, la masse s'enflamme avec violence et immédiatement on perçoit sur les parois de la cloche un miroir métallique d'aspect violacé; ce miroir gagne rapidement toute la paroi interne, mais la température intérieure s'élevant rapidement, quelques parties de la cloche sont portées au rouge, en même temps que cette dernière se fendille de tous côtés.

A ce moment la réaction est terminée, et l'air pourrait pénétrer dans la cloche; un cristalliseur contenant de l'eau étant placé à proximité, nous y plongeons les différentes parties de la cloche; il se

produit immédiatement quelques étincelles; des parcelles métalliques se détachant du verre brûlent en produisant sur l'eau un mouvement giratoire.

Le liquide du cristalliseur présente à ce moment une réaction fortement alcaline et toutes les réactions des sels de potassium essayées sur la solution donnent des résultats positifs. D'autre part, la solution est incolore, et la recherche des sels de chrome n'a pas donné de résultat.

Le résidu de la réaction a été mis de côté et de nouvelles expériences ont été commencées en vue d'isoler le métal formé.

Quatrième expérience. — On prend un tube en verre de 18 à 22 millimètres de diamètre, ouvert aux deux bouts, long de 50 à 60 centimètres et muni à ses deux extrémités d'un bouchon pourvu d'un tube de verre de petit diamètre. Le tube est placé sur une grille à analyse.

Dans le tube on dispose une nacelle contenant les éléments à faire réagir, $3 \text{CrO}^4\text{K}^2 + 8 \text{Al}$ et l'amorce.

Nous avons mis comme amorce d'abord Mg , puis $\text{Al} + \text{Cr}^2\text{O}^3$, ensuite $4 \text{Mg} + \text{CrO}^4\text{K}^2$.

Nous avons commencé à faire passer dans le tube un courant d'hydrogène provenant d'un appareil à production continue ($\text{Zn} + 2 \text{HCl} = \text{ZnCl}^2 + \text{H}^2$) purifié par du permanganate de potasse en solution alcaline et desséché dans de l'acide sulfurique pur.

L'hydrogène sort du tube après avoir plongé dans une cuve à mercure.

On fait passer le courant d'hydrogène pendant

quinze minutes avant de chauffer afin de dessécher le tube, puis on commence à chauffer, d'abord lentement, puis fortement, en laissant toujours passer l'hydrogène.

Avec le magnésium comme amorce, nous n'avons pas obtenu de résultat après avoir chauffé pendant deux heures. Pas de résultat non plus en changeant l'amorce, et en opérant avec $\text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{Al}$ et $\text{CrO}^4\text{K}^2 + 4 \text{Mg}$. Nous avons alors remplacé le courant d'hydrogène par un courant d'azote provenant d'un appareil à production continue, privé d'ammoniaque par de l'acide sulfurique dilué et desséché dans de l'acide sulfurique pur.

L'opération a été conduite comme avec l'hydrogène. Avec le magnésium d'une part, avec le mélange $\text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{Al}$ d'autre part comme amorce, pas de résultat. Avec le mélange $4 \text{Mg} + \text{CrO}^4\text{K}^2$, la réaction a eu lieu.

La nacelle est garnie du mélange $8 \text{Al} + 3\text{CrO}^4\text{K}^2$ et, dans un des coins, on dispose l'amorce $4\text{Mg} + \text{CrO}^4\text{K}^2$. On place la nacelle dans le tube, vers le milieu de la grille à analyse (fig. 3). On fait passer de l'azote pendant quinze minutes, puis on commence à chauffer lentement, le courant d'azote étant continu, mais lent. Il est absolument nécessaire qu'il n'y ait plus dans le tube ni air, ni humidité, les éléments en présence étant en petite quantité. Au bout de dix à quinze minutes, on chauffe beaucoup plus fort mais en ralentissant le courant d'azote. Au moment où le verre du tube commence à se ramollir, l'amorce est portée à l'incandescence. Une fusée

lumineuse se produit dans le tube indiquant que la réaction a eu lieu.

Aussitôt la réaction obtenue, on constate un anneau brillant à éclat métallique. Cet anneau se ternit rapidement si on laisse le tube ouvert, et en cessant l'arrivée de l'azote ; mais si on ferme le tube aux deux extrémités, qu'on le laisse refroidir, puis qu'on dirige de l'eau dans le tube, on aperçoit une longue flamme au niveau de l'anneau métallique.

L'anneau obtenu dans ces conditions est très voisin du point de réaction, mais on peut l'en séparer nettement en prenant le soin d'augmenter le courant d'azote au moment où l'incandescence de l'amorce se produit. Les vapeurs formées sont entraînées par l'azote et se condensent en anneau sur les parois froides du tube, l'anneau étant d'autant plus brillant que la quantité de métal déposé est plus forte.

Nous avons pu obtenir des anneaux de 10 centimètres de long.

Il y a lieu de se demander ici pourquoi l'incandescence de l'amorce $\text{CrO}_4\text{K}^2 + 4 \text{Mg}$ a eu lieu alors que rien n'avait été obtenu dans d'autres conditions, et il est permis de supposer que l'azote agissant sur le magnésium ne serait pas étranger à cette réaction.

Pour avoir la preuve que le produit condensé était bien du potassium, nous avons opéré ainsi : l'anneau obtenu et le tube fermé aux deux extrémités, nous avons séparé la partie miroitante du tube avec deux traits de lime. Le tube coupé des deux côtés de

l'anneau a été fermé immédiatement avec des bouchons préparés d'avance, puis pesé.

$$\text{Poids} = 58 \text{ gr. } 268$$

Le poids noté, le tube et les bouchons ont été lavés avec de l'eau distillée ; les lavages terminés, nous avons desséché les tubes et les bouchons (ces derniers avaient été placés à l'étuve à 100° pendant quatre heures avant leur emploi et la tare a été faite.

$$\text{Tare} = 57 \text{ gr. } 839$$

Le poids de l'anneau est donc :

$$\text{Poids} - \text{Tare} = 0 \text{ gr. } 429$$

Les eaux de lavage réunies forment un volume complété à 200 centimètres cubes.

Dans une capsule, nous mettons 10 centimètres cubes de solution décimale d'acide chlorhydrique et 2 ou 3 gouttes de phtaléine du phénol comme réactif indicateur. Une burette de Mohr étant garnie de la solution formée par les eaux de lavage, on ajoute goutte à goutte de cette solution jusqu'au rose faible.

Il a fallu 18 c.c. 8 de solution pour obtenir un virage avec 10 c.c. de solution décimale d'acide chlorhydrique.

Ces 18 c.c. correspondent comme alcalinité à 0,056 de KOH.

200 c.c. correspondront à x .

$$\text{d'où } x = \frac{200 \times 0,056}{18,8} = 0 \text{ gr. } 595 \text{ en KOH}$$

Le facteur du potassium à la potasse étant de :

$$\frac{39}{56} = 0,696$$

0 gr. 595 de KOH correspondront à :

$$0,595 \times 0,696 = 0 \text{ gr. } 414 \text{ de potassium.}$$

Si l'on compare ce poids de potassium trouvé à ce que l'on devrait avoir théoriquement, on voit que la différence est légère, et nous pouvons affirmer que l'anneau obtenu dans l'opération est bien du potassium.

C'est donc là une préparation nouvelle du potassium, mais comme la réaction se produit avec une grande énergie, et qu'il y a dégagement rapide de beaucoup de vapeurs, il serait nécessaire de disposer d'appareils très résistants pour opérer d'une part la réaction, d'autre part la condensation.

ÉTUDE DU RÉSIDU

Les résidus des expériences précédentes se ressemblent tous comme aspect extérieur, ils se présentent sous forme de scories se brisant facilement sous le choc du marteau, et mettant en liberté une poudre grisâtre contenue dans les interstices de la scorie. Nous n'avons pas trouvé de globules métalliques distincts, mais la scorie présente une cassure nettement métallique.

Traitée par l'acide chlorhydrique après pulvérisa-

tion dans un mortier d'agate, la scorie se dissout presque entièrement. Il reste un léger résidu noirâtre non soluble dans l'acide chlorhydrique, dans l'acide azotique et dans l'eau régale.

Traité par du carbonate de soude et de l'azotate de potasse dans un creuset, jusqu'à fusion, on a transformation en chromate jaune qu'il est facile de caractériser par sa solubilité dans la potasse et son insolubilité dans l'acide acétique.

Le résidu non soluble dans les acides est donc formé d'oxyde de chrome.

Quant à la solution chlorhydrique, additionnée d'un grand excès de chlorure d'ammonium, puis d'ammoniaque, elle est portée à l'ébullition et filtrée rapidement. Le précipité lavé à l'eau bouillante est délayé dans un grand excès de potasse caustique, porté à l'ébullition et filtré.

1° *Dissolution.* — Aciduler avec HCl , puis AzH^3 .

On obtient un très léger précipité. Donc aluminium.

2° *Résidu.* — Ébullition avec KOH et PbO^2 .

Dissolution par acide acétique précipité jaune. Donc chrome.

Quant au liquide d'où on a précipité le chrome et l'aluminium, évaporé à sec, il ne laisse pas de résidu.

La scorie est donc formée de chrome et d'aluminium avec un peu d'oxyde de chrome non réduit.

N'ayant pas obtenu de globules métalliques, nous n'avons pas procédé au dosage des éléments pour prouver que les métaux sont bien à l'état métallique.

ACTION DU CHLORE GAZEUX SUR LA SCORIE

Le résidu poreux est concassé et placé dans un tube en verre de gros calibre, ouvert aux deux bouts. Le tube en verre est placé sur une grille à analyse et on le fait traverser par un courant lent et régulier de chlore. Le chlore est produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse, lavé à l'eau, puis desséché sur de la ponce sulfurique. On fait passer le chlore quelques minutes à froid, puis on chauffe; au bout de dix minutes, la masse poreuse se recouvre de beaux cristaux violacés; à mesure que la température augmente les cristaux se volatilisent et vont recristalliser plus loin sur les parois froides du verre.

Cette formation de chlorure chromique à basse température est une preuve certaine que le chrome est bien à l'état métallique dans le résidu, le chlore n'agissant sur l'oxyde de chrome qu'au rouge.

Dans le tube, et plus loin que les cristaux de chlorure chromique se forme un dépôt rougeâtre soluble dans l'eau, acide au tournesol.

L'analyse qualitative nous montre que ce dépôt est formé de chlorure d'aluminium, teinté par du chlorure ferrique, résultant de l'action du chlore sur l'aluminium contenu dans la scorie, le fer n'étant là que comme impureté.

Cette formation rapide de chlorure chromique

permettrait d'utiliser la scorie, dans le cas où l'on emploierait ce procédé pour préparer du potassium.

CONCLUSION

L'action de l'aluminium est donc bien ici une action réductrice, puisque d'une part, il y a formation de potassium, et d'autre part, il y a formation de chrome, comme nous l'avait fait prévoir la réaction théorique.

ACTION DE L'ALUMINIUM SUR LE CHROMATE DE POTASSIUM NON DESSÉCHÉ

Nous avons opéré un mélange intime de trois molécules de chromate neutre de potassium et quatre molécules d'aluminium; au bout de quelques minutes, le mélange s'échauffe et présente une élévation de température assez considérable sans qu'aucune réaction apparaisse extérieurement.

Le mélange amorcé et porté à l'incandescence en un point brûle violemment avec projections de tous côtés. La réaction est encore plus vive qu'avec le chromate sec. Cela s'explique si l'on se souvient que l'alumine anhydre en se combinant à l'eau pour donner de l'alumine hydratée dégage quelques calories.

Le résidu de la réaction est presque entièrement pulvérisé.

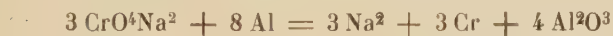
En portant un peu de ce mélange dans une nacelle avec une amorce $\text{CrO}^4\text{K}^2 + 4\text{Mg}$, et ensuite dans un tube en verre sur une grille à analyse comme nous l'avons fait pour le chromate sec, on chauffe d'abord lentement en faisant passer de l'azote. L'eau contenue dans le mélange se vaporise et est entraînée par l'azote, et si on continue à chauffer, la réaction se termine comme précédemment. Il y a formation d'un anneau métallique ; mais si l'eau n'est pas entraînée complètement hors du tube, il ne se forme pas d'anneau.

CHAPITRE VIII

ACTION DE L'ALUMINIUM SUR LE CHROMATE NEUTRE DE SODIUM

Le chromate neutre de sodium a pour formule $\text{CrO}^4, \text{Na}^2$; il est jaune, soluble dans l'eau. Il faut prendre la précaution de le dessécher bien complètement avant de l'employer. Nous avons répété les expériences faites avec le sel de potassium.

Nous pouvons poser la réaction théorique :



et nous pesons :

Chromate de soude desséché. . .	462 gr. 5
Aluminium.	72 gr.

Nous opérons un mélange intime.

Portons un peu de ce mélange sur un têt à gaz et amorçons. La réaction est aussi rapide que pour le potassium et il se dégage des torrents de vapeurs.

Si on prend du mélange dans un tube à essai, avec du magnésium, et qu'on chauffe, la réaction se pro-

duit ; la partie inférieure du tube saute, et à la partie moyenne, on aperçoit au même moment un anneau brillant qui disparaît rapidement.

De même, si l'on place du mélange dans un tube en verre ouvert aux deux bouts, sur une grille à analyse, et dans un courant d'azote, on obtient une violente réaction en chauffant fortement le tube ; la réaction se produit comme pour le potassium, mais les anneaux métalliques obtenus sont moins longs et moins beaux que pour ce dernier ; le tube en verre brisé vers le point de réaction et jeté dans l'eau donne des étincelles, aux points de contact des parties brillantes et de l'eau.

Nous n'avons pu obtenir d'anneau suffisamment beau pour prouver par un dosage alcalimétrique que l'anneau est bien formé par du sodium.

En faisant passer un courant de chlore sur le résidu de la réaction chauffé, on obtient rapidement et avant que le tube contenant le résidu soit porté au rouge, des cristaux de chlorure chromique.

Il y a donc eu ici encore réduction, et formation de chrome et de sodium.

CONCLUSIONS

Les recherches que nous avons exposées dans notre thèse ont porté sur l'action de l'aluminium sur quelques chromates métalliques. Nos expériences nous ont conduit aux résultats suivants :

I. — L'aluminium réagit sur tous les chromates et la réaction est explosive, mais à des degrés divers.

II. — Dans les cas où la réaction est peu explosive, il est possible de recueillir les produits résultants, et l'on constate que toujours, il y a mise en liberté de chrome et du métal uni à l'acide chromique.

L'aluminium agit donc comme réducteur dans tous les cas.

III. — Lorsque le métal uni à l'acide chromique est volatil, il reste du chrome dans la scorie ; on peut recueillir dans des appareils à condensation le métal volatil.

IV. — Lorsque les deux métaux sont peu volatils, il se forme un alliage de chrome et du métal combiné à l'acide chromique.

C'est une méthode de préparation d'alliages au chrome. Il suffit de traiter par l'aluminium le chromate du métal qu'on veut allier au chrome.

Vu :

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
CROLAS.

Vu :

POUR LE DOYEN,
L'Assesseur :
LACASSAGNE

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE,
Président du Conseil de l'Université,
G. COMPAYRÉ.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1827. *Annales de Poggendorf*, t. XI, p. 448.
1843. *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LIII.
1860. — — t. CXIII, p. 248.
1860. — — t. CX, p. 364.
1860. — — t. CXV, p. 402.
1836. *Comptes rendus*, t. XLIII, p. 4487.
1864. — t. LII, p. 934.
1865. — t. LIX, p. 409.
1896. — t. CXXII, p. 4302.
1896. — — p. 4402.
1897. — t. CXXIV, p. 487.
1877. *Bulletin de la Société chimique*, p. 407.
1899. MATIGNON. — Sur les méthodes générales pour isoler les
éléments de leurs combinaisons.
1888. *Berichte Refer.*, t. XXI, p. 423.
1890. — t. XXIII, p. 780.
1897. — t. XXVI, p. 980.
1899. — t. XXVIII, p. 543.
FRESÉNIUS. — Traité d'analyse chimique quantitative.
-

LYON

IMPRIMERIE A. STORCK & C^{ie}

8, Rue de la Méditerranée
